

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PROCESS FOR THE ELECTROCHEMICAL MANUFACTURE OF SILVER CONTAINING CATALYSTS

Patent Number: ☐ US3836436

Publication date: 1974-09-17

Inventor(s): RIVOLA L; MORMINO V; NOTARI B

Applicant(s): SNAM PROGETTI

Requested Patent: ☐ DE2237574

Application Number: US19720275937 19720728

Priority Number(s): IT19710027022 19710731

IPC Classification: C22D5/00; B01K3/00

EC Classification: B01J23/50, C25C5/02, B01J37/34C

Equivalents: ☐ AT322514B, AU4447272, AU470570, ☐ BE786623, CA1005388, ☐ CH545653, CS168601, ☐ DD98211, ☐ DK141277B, DK141277C, ☐ ES405711, ☐ FR2148028, ☐ GB1393689, JP56039932B, ☐ LU65795, NL161509B, ☐ NL161509C, ☐ NL7210498, NO131776B, NO131776C, PL82002B, RO61157, ☐ SE371938, ☐ SU444351, TR18002, YU191272, YU34574B, ZA7205196

Abstract

A process is disclosed whereby a silver containing catalyst is produced, in a particle size ranging from 300 to 1,500 Å, through the pulsed electrolysis of a solution of a silver salt (e.g., silver nitrate) in the presence of a complexing agent (e.g., ammonia) wherein current is fed to the solution for spaced periods of a few seconds duration. Advantageously, after about 10-15 cycles of feeding and interrupting the current to the solution, a current inversion lasting from a few seconds is effected. The silver is obtained in the form of a powder which, after washing, can be used directly or supported on a ceramic material as catalyst for the production of ethylene oxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤1

Int. Cl.:

27 07/DE/1
B 01 j, 11/20

2.3.150

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



37/34

⑤2

Deutsche Kl.: 12 g, 11/20

(2)

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2237 574

⑫

Aktenzeichen: P 22 37 574.2-41

⑬

Anmeldetag: 31. Juli 1972

⑭

Offenlegungstag: 22. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 31. Juli 1971

⑰

Land: Italien

⑱

Aktenzeichen: 27022 A-71

②4

Bezeichnung: Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Silber
enthaltenden Katalysatoren

③1

Zusatz zu: —

③2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Snam Progetti S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Rivola, Luigi, Dr.; Mormino, Vittorio, Dr.; Notari, Bruno, Dr.;
San Donato Milanese (Italien)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Herstellung von Silberpulver,
keine Beschichtung eines
Substrats

DT 2237574

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann

Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMELNR. 225341

TELEX 529079

TELEGRAMME: ZUMPAT

POSTScheckkonto: MÜNCHEN 91139

BANKKONTO:

BANKHAUS H. AUFHÄUSER

8 MÜNCHEN 2.

BRÄUHAUSSTRASSE 4/III

Case 492

3/th

SNAM PROGETTI S.p.A., Mailand/Italien
=====

Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Silber enthaltenden Katalysatoren
=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Silber enthaltenden Katalysatoren, die insbesondere für die katalytische Herstellung von Äthylenoxyd verwandt werden können.

Es sind viele Verfahren zur Herstellung von Silber enthaltenden Katalysatoren, die für die Äthylenoxydproduktion verwandt werden können, bekannt. Es ist andererseits auch bekannt, daß die Silberstruktur und die Arbeitsbedingungen, die bei seiner Herstellung verwandt werden, für die Erzielung einer hohen Aktivität und Selektivität äußerst wichtig sind. Bei den bisher vorgeschlagenen chemischen Verfahren wird im wesentlichen ein Silbersalz oder eine Silberlegierung zersetzt, um fein verteiltes Silber zu bekommen. Diese Verfahren haben hauptsächlich den Nachteil der geringen Reproduzierbarkeit und des unvermeidlichen Verlustes von Silber, der im Verlaufe der Behandlung

309808/1182

auftreten kann, wodurch teure Rückgewinnungsprozesse erforderlich sind.

Es sollte möglich sein, Silber mit einer hohen Ausbeute und auf einem reproduzierbaren Weg durch die Verwendung des elektrochemischen Niederschlagens des Metalles zu produzieren. Es ist jedoch ebenfalls bekannt, daß die Elektrolyse von Silberlösungen zur Herstellung eines Metalles führt, das eine kompakte Struktur oder in jedem Falle eine erhebliche Teilchengröße aufweist, die eine solche Aktivität und Selektivität, wie sie bei industriellen Herstellungsverfahren für Äthylenoxyd durch die Oxydation von Äthylen gebraucht werden, nicht erlaubt.

Es ist gefunden worden, daß es möglich ist, auf elektrochemischem Wege Silberkatalysatoren mit einer Teilchengröße kleiner als 1500 \AA und vorzugsweise zwischen 300 \AA und 1500 \AA , herzustellen, die bei der Verwendung bei der Äthylenoxydsynthese durch Oxydation von Äthylen eine hohe Aktivität und Selektivität zeigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen von Silberkatalysatoren umfaßt eine pulsierende Elektrolyse von Silbersalzlösungen bei Vorhandensein von Komplexbildnern.

Mit dem Ausdruck pulsierende Elektrolyse ist eine Elektrolyse gemeint, bei der die Stromzufuhr in Abständen unterbrochen wird.

Auf diese Unterbrechung des Stromes kann in einigen Fällen der Umkehr der Stromzufuhr folgen.

Die Zeitabschnitte, in denen der Strom durch die Lösung geleitet wird, können zwischen 3 und 10 Sekunden, die darauffolgenden Unterbrechungen zwischen 3 und 60 Sekunden lang sein. Nach zehn bis fünfzehn Folgen der Zufuhr und der Unterbrechung des Stromes kann eine Umkehr des Stromes für einen Zeitabschnitt, der vorzugsweise zwischen 1 und 60 Sekunden lang ist, bewirkt werden. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise benutzten Silbersalzlösungen können aus Silbernitrat, Silber-

chlorid, Silbersulfat, Silberacetat und Silberoxalat bestehen, die mit Ammoniak einen Komplex bilden.

Vorzugsweise kann die Konzentration der Silbersalzlösungen zwischen 0,1g und 10g Silber pro Liter Lösung betragen. Die Menge des Komplexbildners beträgt vorzugsweise zwischen 3 und 50 Mole pro Grammatom des verwandten Silbers.

Vorzugsweise wird noch eine Pufferlösung verwandt, um den pH-Wert der elektrolytischen Lösung konstant zu halten.

Die vorteilhaft verwendbaren Pufferlösungen sind diejenigen, die den pH-Wert zwischen 9 und 12,5 halten. Beispiele für solche Pufferlösungen sind: Glycole und Natriumhydroxyd, Dinatriumphosphat und Natriumhydroxyd und ähnliche. Sehr gute Ergebnisse wurden mit einer Mischung von Natriumborat und Natriumhydroxyd erzielt.

Die Elektrolyse wird vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 10 und 40°C, durchgeführt.

Das Potential kann zwischen -500 und -1500 mV gemessen im Hinblick auf eine gesättigte Kalomelelektrode gehalten werden. Die Scheinstromdichte kann zwischen 0,1 und 0,5 A/cm², vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 A/cm² betragen. Die Anode der Elektrolysezellen kann aus Graphit, Platin, Platinrhodium, Titan und im allgemeinen irgendeinem guten Leiter bestehen, der nicht durch Alkalimaterial angegriffen wird, während die Kathode aus Silber, nicht rostendem Stahl, Graphit oder im allgemeinen aus Materialien, die als Anode verwandt werden, gebildet sein kann.

Während der elektrolytischen Ablagerung wird die Silbersalzlösung vorzugsweise unter heftigem Rühren gehalten. Das in Form eines Pulvers erhaltene Silber kann nach dem Waschen wie es ist oder vorzugsweise auf einem keramischen Material gelagert direkt als Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxyd verwandt werden.

Im folgenden werden anhand der zugehörigen Zeichnung beispie-

weise Ausführungsformen einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Elektrolysezelle zum Abscheiden von Silber nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Anlage zur industriellen Herstellung von Silber.

Fig. 3 und 4 zeigen jeweils eine Schnittansicht und eine Draufsicht auf die in Fig. 2 gezeigte industrielle Anlage.

Fig. 5 zeigt ein elektrisches Schaltbild der in Fig. 3 und 4 gezeigten Zelle.

In Fig. 1 sind eine Zirkulationspumpe 1 für den Elektrolyten, eine Anode 2 zum Beispiel aus Graphit, eine Kathode 3 zum Beispiel aus einem Silbernetz, die eigentliche Zelle 4, in der sich der Elektrolyt befindet, deren Boden aus einem Silbernetz besteht, der Elektrolyt 5, der in dem Behälter 11 enthalten ist, ein Voltmeter 6 zur Messung der an der Zelle liegenden Gleichspannung, ein Zeitgeber 7 zur Umkehr der Zelle, ein Gleichstrom-generator 8, ein Amperemeter 9 zum Messen des der Zelle gelieferten Gleichstromes und ein Zeitgeber 10 für die pulsierende elektrochemische Abscheidung gezeigt.

Die Zelle arbeitet wie folgt: Der Elektrolyt, der abseits in einem nicht gezeigten Behälter zubereitet, in das Reservoir 11 eingefüllt und durch die Pumpe 1 angesaugt wurde, wird in die Zelle von oben eingeleitet. Der Elektrolyt wird in Abständen erneuert, wenn sein Silbergehalt unter einen bestimmten Wert sinkt.

Die Zelle wird mit Gleichstrom von einem Generator 8 über einen Zeitgeber 10 gespeist, der die Aufgabe hat, der Zelle selbst Stromimpulse zu liefern. Periodisch wird die Stromrichtung durch den Zeitgeber 7 umgekehrt. Das elektrochemisch abgeschiedene Silber, das sich von der Elektrode 3 löst, fällt direkt in den Behälter 11 durch die Öffnung im Boden der Zelle.

In Fig. 2 sind eine fortlaufende Zentrifuge 101, eine Elektrolysezelle 102, die mit einem Rührwerk 108 und einer Zirkulationspumpe 106 versehen ist, und Speicherbehälter 103 und 104 für die Silbersalzlösung gezeigt, die mit einer Zirkulationspumpe 107 ausgerüstet sind. Bei 105 wird das abgeschiedene Silber gewonnen.

Die Arbeitsweise ist folgende: In der Elektrolysezelle 102, die im einzelnen anhand der Fig. 3 und 4 im folgenden beschrieben wird, wird elektrolytisch Silber abgeschieden, das als eine Suspension durch die Pumpe 106 der Zentrifuge 101 zugeführt und durch die Leitung 105 entladen wird. Die Pumpe 106 hat ebenfalls die Aufgabe, den Elektrolyten durch eine geeignete Serie von Ventilen zurückzuleiten. Der Elektrolyt wird der Zelle 102 durch die Pumpe 107 aus den Behältern 103 und 104 zugeführt.

Die Behälter 103 und 104 arbeiten wechselweise, das heißt, einer wird zur Zubereitung des Elektrolyten benutzt, während der andere, der den Elektrolyten enthält, die Zelle speist. Natürlich sind in den Behältern Rühreinrichtungen vorgesehen, die nicht gezeigt sind. Die Elektrolysezellen sind in den Fig. 3 und 4 im einzelnen dargestellt, die eine Anode 109 zum Beispiel aus perforiertem Graphit, eine Kathode 110 zum Beispiel aus einem Silbernetz, Klemmen 111 zur Versorgung der Elektroden mit Gleichstrom, ein Ventil 112, das den Auslaß zur Zentrifuge 105 ermöglicht, eine Rückführleitung 113 zur Zentrifuge, eine Rückführleitung 114 zur Zelle, und eine Leitung 115 zur Zufuhr von frischer Lösung zeigen.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Anoden-Kathoden-Paare gruppenweise miteinander in Serie verbunden sind: In der Figur umfaßt jede Gruppe beispielsweise fünf Paare.

Das elektrische Schaltbild für eine Industriezelle ist schematisch in Fig. 5 dargestellt.

Wie aus den Fig. 3 und 4 zu ersehen ist, werden die 30 Elektroden in kleinen unabhängigen Gruppen von fünf Paaren in Serienschaltung gespeist. Die Versorgung mit Gleichstrom (welche eine

Lieferung von Impulsen von 5 und 15 Sekunden Länge ist) erfolgt durch einen Generator 123 mit konstanter Stromstärke, der über die Kommutatoren 121a bis 121d jeweils eine der kleinen Gruppen 122a bis 122f aus fünf Paaren von Elementen eine nach der anderen versorgt.

Zu Beginn versorgt der Kommutator 121a nur die kleine Gruppe 122a für die Dauer des Impulses, danach wird die Versorgung der kleinen Gruppe 122a beendet und die der kleinen Gruppe 122b durch den Kommutator 121b für die gleiche Zeit begonnen usw. bis zur letzten kleinen Gruppe.

Der Versorgungszyklus beginnt wieder, durch eine logische Steueranlage 120, die aus einem Rechteckstromgenerator 116, einem Frequenzteiler 117, einem binären Zähler 118 und einer binär-dezimalen Einheit 119 besteht, gesteuert.

Periodisch wird die Richtung der Gleichstromversorgung der einzelnen kleinen Gruppen 122a bis 122f durch die Umkehrereinrichtung 124 umgekehrt, die den Generator 123 mit konstanter Stromstärke direkt betreibt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

100 g Silbernitrat, 750 g Natriumborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 400 g Natriumhydroxyd und 10 g vorgelöste Karboxymethylcellulose werden in destilliertem Wasser bis zu einem Gesamtvolumen der Lösung von 100 l gelöst und $600 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ in wässriger Lösung zu der obigen Lösung zugefügt. Diese Silber als ein Ammoniakkomplex enthaltende Lösung wird als Elektrolyt in der Elektrolysezelle (in Fig. 1 gezeigt) benutzt, in der ein Silbernetz als Kathode (Netzweite 1 x 1 mm) und Graphit in Rohrform oder in Form einer perforierten Platte als Anode verwandt wird. Die elektrischen Kontakte sind aus Golddraht hergestellt, der unter den Betriebsbedingungen der Zelle sich wie ein Edelmetall verhält.

Die Lösung wird in dem in Fig. 1 angezeigten Sinn durch eine äußere Zirkulationspumpe zirkuliert und der Silbergehalt durch laufende Zugabe von Silbernitrat in einer Ammoniaklösung konstant gehalten.

Die fortlaufende Versorgung der Zelle mit Strom erfolgt durch Impulse mit einem rechteckigen Profil und einer Länge von 10 Sek.

Die Zellversorgungsschaltung ist auf eine solche Weise angeordnet, daß sie 10 Sek. Strom liefert und 60 Sek. ruht.

Nach jeweils 6 bis 12 Zyklen wird die Richtung des Stromes umgekehrt, um die Lösung des auf der Kathode abgelagerten Silbers zu erleichtern.

Die kathodische Ablagerung wird bei einem konstanten Strom (amperostatisch) durchgeführt. Der wesentliche anodische Prozeß ist die Entwicklung von Sauerstoff, der wesentliche kathodische Prozeß die Erzeugung von Silber.

Aus diesem Grunde verringern sich in der elektrolytischen Lösung die Silberionen (als Ammoniakkomplex) und konzentriert sich Ammoniumnitrat.

Die Betriebsbedingungen waren folgende:

Temperatur	Zimmertemperatur
Scheinbare Kathodenfläche	10 bis 15 cm ²
Dichte des Kathodenscheinstromes	0,2 bis 0,5 A/cm ²
Abgabespannung des Ag nach Abzug der ohmschen Verluste	-600 bis -1200 mV (in Bezug auf eine gesättigte Kalomel-elektrode)
Anodenscheinfläche	10 bis 15 cm ²
Elektrolytdurchsatz durch die Kathode	250 bis 350 l/h

Die Gesamtversorgungsspannung der Zelle liegt zwischen 7,5 V und 15 V. Der Faradaysche Wirkungsgrad des erzeugten Silbers (kathodisch) liegt zwischen 80% und 90%.

2237574

Der Silbergehalt wird dadurch konstant gehalten, daß alle zwei Stunden 2,0 bis 2,4 g Silbernitrat als Ammoniumkomplex zugegeben wird.

Der Gesamtverbrauch an elektrischer Energie liegt daher zwischen 2,3 und 4,5 kwh/kg erzeugtem Silber.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Silberpulver wurde teilweise aus der Lösung und teilweise von der Fläche der Elektrode gewonnen, gefiltert, mit destilliertem Wasser gewaschen und dann in einem Ofen drei Stunden lang getrocknet.

Die Produktivität war angestiegen auf 20 bis 24 g Silber während 24 Stunden fortlaufenden Betriebes, das heißt auf etwa 2g pro Tag pro cm^2 Kathodenscheinfläche. Mit dem nach dem obigen Verfahren erzeugten Silber wurde eine Prüfung seiner katalytischen Aktivität durchgeführt.

Das Silber wurde auf einem keramischen Träger abgelagert und der so erhaltene, 15% Silber enthaltende Katalysator wurde in ein Rohr von 2,4 cm Durchmesser eingeführt, das mit einer äußeren Hülle zur Zirkulation einer die Temperatur konstant haltenden Flüssigkeit ausgerüstet war. Die Höhe des Katalysatorbettes betrug etwa 1 m. Der Reaktor wurde bei atmosphärischem Druck mit einer Gasmischung durchströmt, die die folgende Zusammensetzung aufwies: Äthylen 5%, CO_2 6,5%, O_2 5%, N_2 83,5%. Der Versorgungsdurchsatz betrug 210 ml/h und die Kontaktzeit etwa 4,6 Sek. Bei 200°C wurde eine gute Umwandlung von Äthylen zu Äthylenoxyd mit einer Selektivität (Äthylenoxydmole pro 100 Mole reagiertem Äthylen) von 80 und einer Umsetzung von 25% erhalten.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird eines der möglichen industriellen Verfahren zur Erzeugung eines auf Silber basierenden Katalysators durch pulsierende elektrochemische Ablagerung gezeigt, bei dem Silbernitrat als Ausgangsmaterial und eine spezielle Elektrolysezelle verwandt werden. Eine Lösung mit der folgenden Zu-

309808/1182

sammensetzung wurde als Elektrolyt in einer in Fig. 3 und 4 dargestellten Elektrolysezelle benutzt, bei der als Kathode ein Silbernetz (Netzweite 1 x 1 mm) und als Anode perforiertes massives Graphit verwandt wurde:

AgNO ₃	0,5 bis 5 g/l
Natriumborat	5 bis 20 g/l
Karboxymethylcellulose	0,1 bis 0,5 g/l
Ammoniak	5 bis 50 g/l
NaOH	3,5 bis 10 g/l.

Ein vollständiges Schema der Anlage ist in Fig. 3 gezeigt. Die Lösung wurde unter fortlaufendem Rühren durch ein mechanisches Rührwerk 108 gehalten und gelangt durch die Elektroden, die, wie aus Fig. 3 und 4 zu ersehen ist, radial angeordnet sind in den unteren Teil der Zelle. Der Versorgungsstrom der Elektrolysezelle wurde in Form von Impulsen einer Länge von 5 bis 15 Sek mit einem Rechteckprofil geliefert. Der umfassende Kreislauf bestand daher aus 5 bis 15 Sek Stromversorgung und 20 bis 60 Sek Stromunterbrechung. Nach jeweils 10 bis 20 Folgen wurde die Richtung des elektrischen Stromes umgekehrt, um ein Lösen des auf der Kathode niedergeschlagenen Silbers zu ermöglichen. Die Gesamtstromstärke für einen einzigen Impuls betrug 700 bis 900 A. Die Betriebsbedingungen dieser Zelle waren folgende:

Temperatur	Zimmertemperatur
Gesamtkathodenscheinfläche (30 einzelne Elemente von 60x60 cm)	10 m ²
Kathodenstromdichte	0,2 bis 0,25 A/cm ²
Abgabespannung des Ag nach Abzug der ohmschen Verluste	250 bis 350 mV (bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode)
Anodenscheinfläche (30 einzelne Elemente von 60x60 cm)	10 m ²
Anodenstromdichte	0,2 bis 0,3 A/cm ²
Drehzahl des Rührwerkes	40 bis 1000 U/min

Der hauptsächlich anodische Prozeß ist die Entwicklung von Sauerstoff, der hauptsächlich kathodische Prozeß ist die Abgabe von Silber.

2237574

Der Faradaysche Wirkungsgrad der Abgabe von Ag beträgt 80% bis 90% und die Spannung der Gesamtversorgung liegt zwischen 5 V bis 15 V.

Der Verbrauch an elektrischer Energie liegt daher zwischen 1,5 und 4,5 kwh/kg erzeugtem Silber.

Da das hauptsächliche anodische Produkt Sauerstoff ist, wird sich die Lösung des Beispiels 2 mehr und mehr von Ag leeren und im Gegensatz dazu NH_4NO_3 konzentrieren. Aus diesem Grunde ist ein Versorgungssystem vorgesehen, um frische Lösung einzuleiten, die fortlaufend umgewälzt und deren Silbergehalt mit einer hochkonzentrierten Silbernitratammoniaklösung (siehe Fig. 3) eingestellt wird. Die Lösung wird dann als nicht mehr brauchbar angesehen, wenn die Ammoniumnitratkonzentration (in Molen) 100 mal höher als die des Silbernitrats (in Molen) wird.

Aus dieser Auslaßlösung wurde Silber mit einer zweiten Elektrolysezelle, die mit der in Fig. 1 gezeigten im wesentlichen identisch ist, gewonnen. Die Menge des gewonnenen Silbers liegt bei etwa 1% im Hinblick auf die Menge des erzeugten Silbers.

Die höhere Produktivität dieser Elektrolysezelle, die bei etwa 300 kg katalytisch wirksamem Silber pro Tag bei fortlaufendem Betrieb von 24 Stunden (bei Verwendung einer Elektrodenfläche von 10 m^2) liegt, sorgt für eine jährliche Produktion von mehr als 75 t metallischem Silber pro Jahr.

Das erzeugte Silber zeigt bei Verwendung als Katalysator entsprechend den Modalitäten von Beispiel 1 Werte für die Umwandlung und Selektivität bei der Äthylenoxydherstellung, die mit denen des vorhergehenden Beispiels praktisch identisch sind.

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1. Verfahren zum Erzeugen von Silberkatalysatoren auf elektrochemischem Wege mit einer Teilchengröße von weniger als 1500 \AA , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Elektrolyse einer Silbersalzlösung pulsierend, das heißt mit periodischen Unterbrechungen des Versorgungsstromes, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nach einigen Folgen der Zufuhr und der Unterbrechung des Stromes eine Umkehr der Stromrichtung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dauer der Stromzufuhr zwischen 3 und 10 Sek beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dauer der Stromunterbrechung zwischen 3 und 60 Sek beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Richtung des Versorgungsstromes nach jeweils 10 bis 50 Folgen der Zufuhr und Unterbrechung des Stromes umgekehrt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dauer der Zufuhr des Stromes in umgekehrter Richtung zwischen 1 und 60 Sek beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Silbersalzlösung aus Silbernitrat, Silberchlorid, Silbersulfat, Silberacetat und Silberoxalat bei Anwesenheit von Komplexbildnern besteht.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Komplexbildner Ammoniak ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Konzentration der Silbersalzlösung zwischen 0,1 und 10 g Silber pro Liter Lösung liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Menge des Komplexbildners zwischen 3 und 50 Mole pro Grammatom verwandtem Silber beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß eine Pufferlösung verwandt wird, die den pH-Wert der Silbersalzlösung zwischen 9 und 12,5 hält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Elektrolyse bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Potential zwischen -500 und -1500 mV im Hinblick auf eine gesättigte Kalomelelektrode liegt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Stromdichte zwischen 0,1 und 0,5 A/cm², vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 A/cm² liegt.
15. Auf Silber basierender Katalysator, hergestellt gemäß einem Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

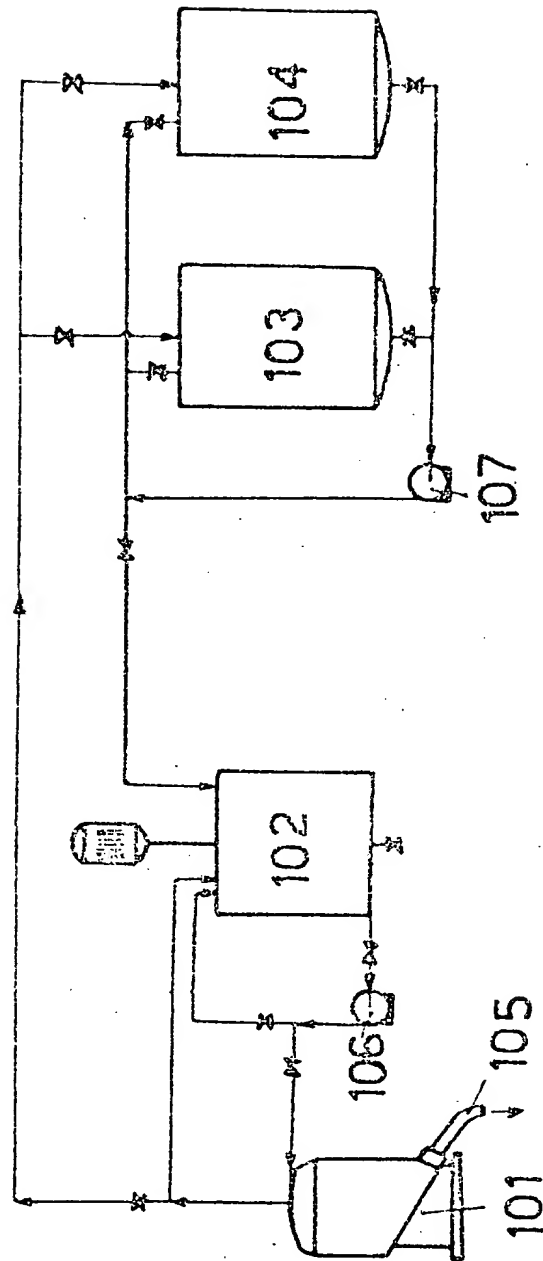


FIG. 2

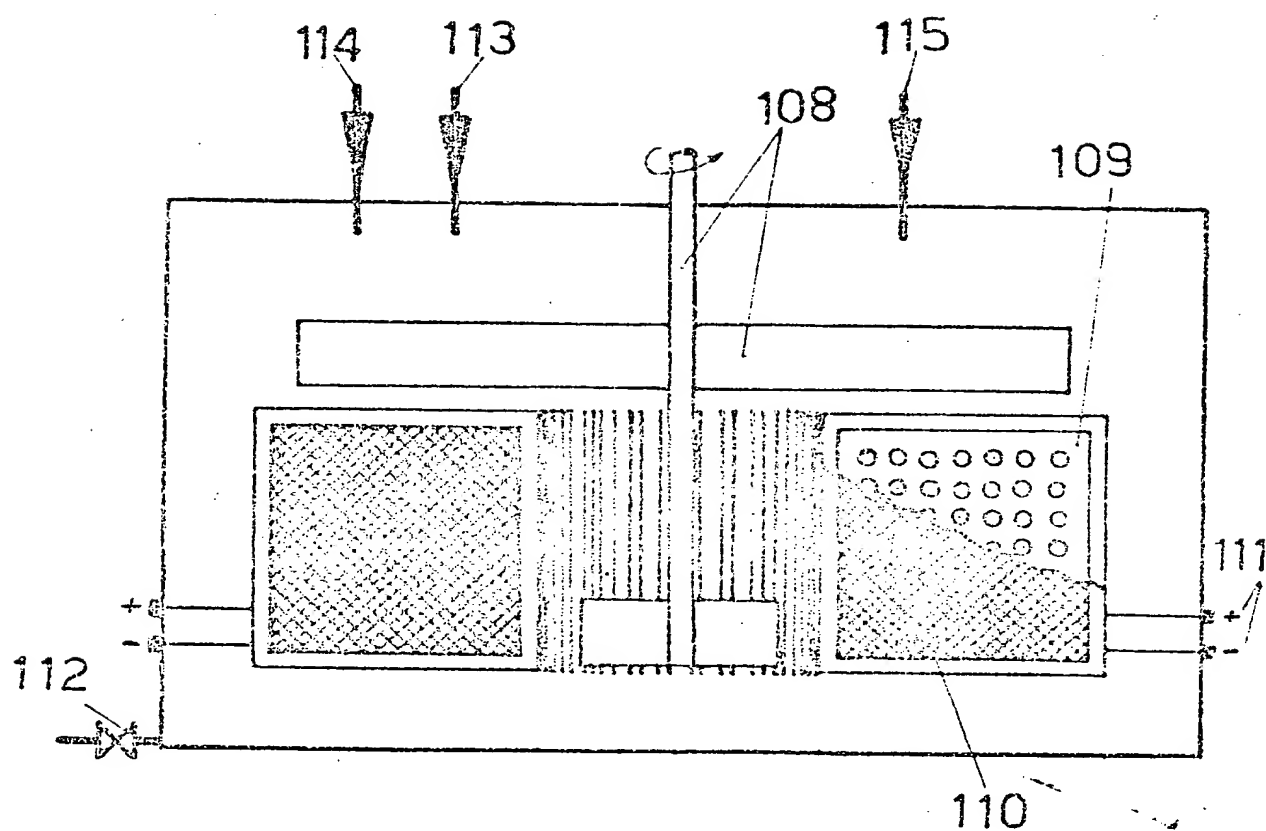
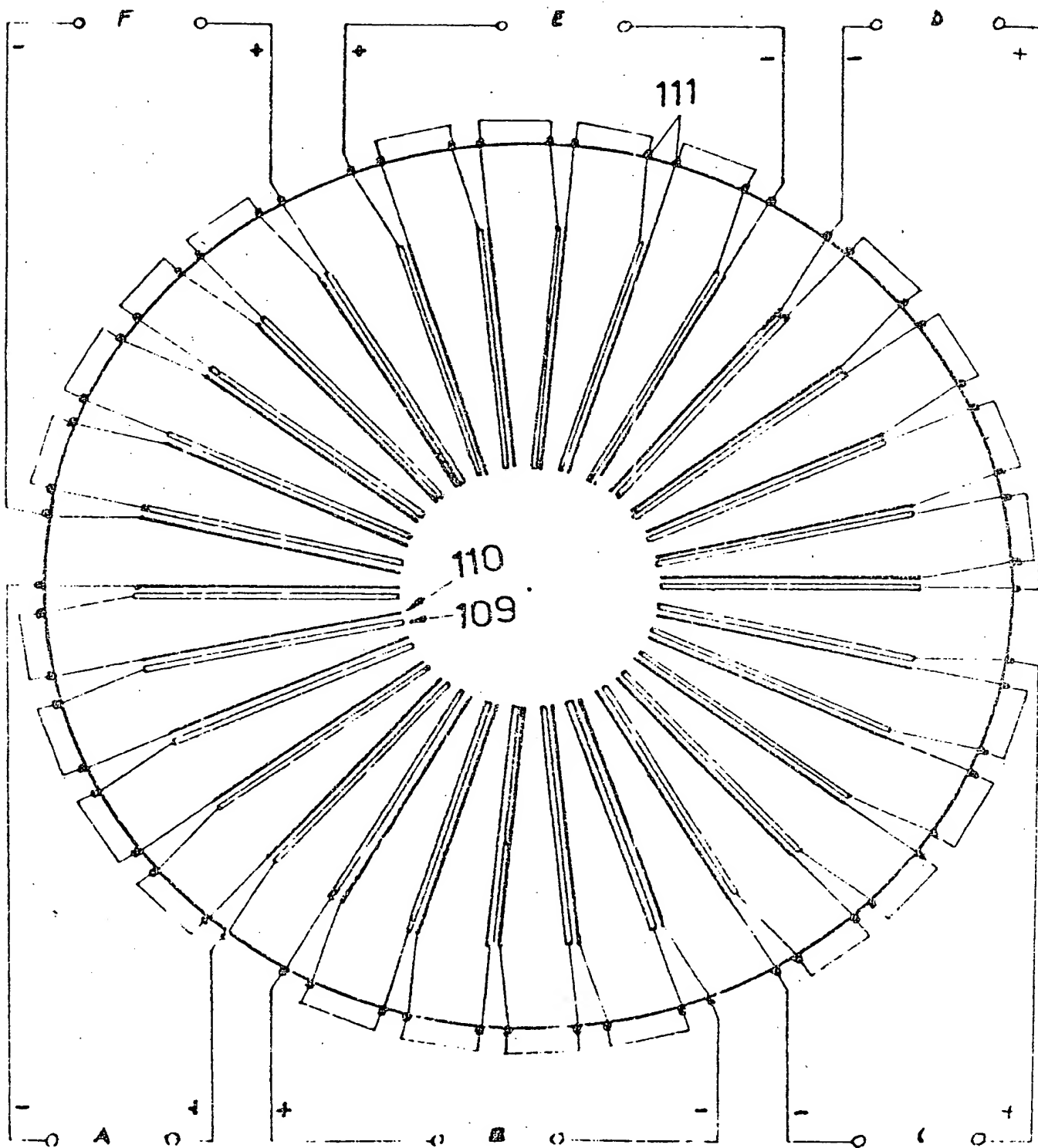


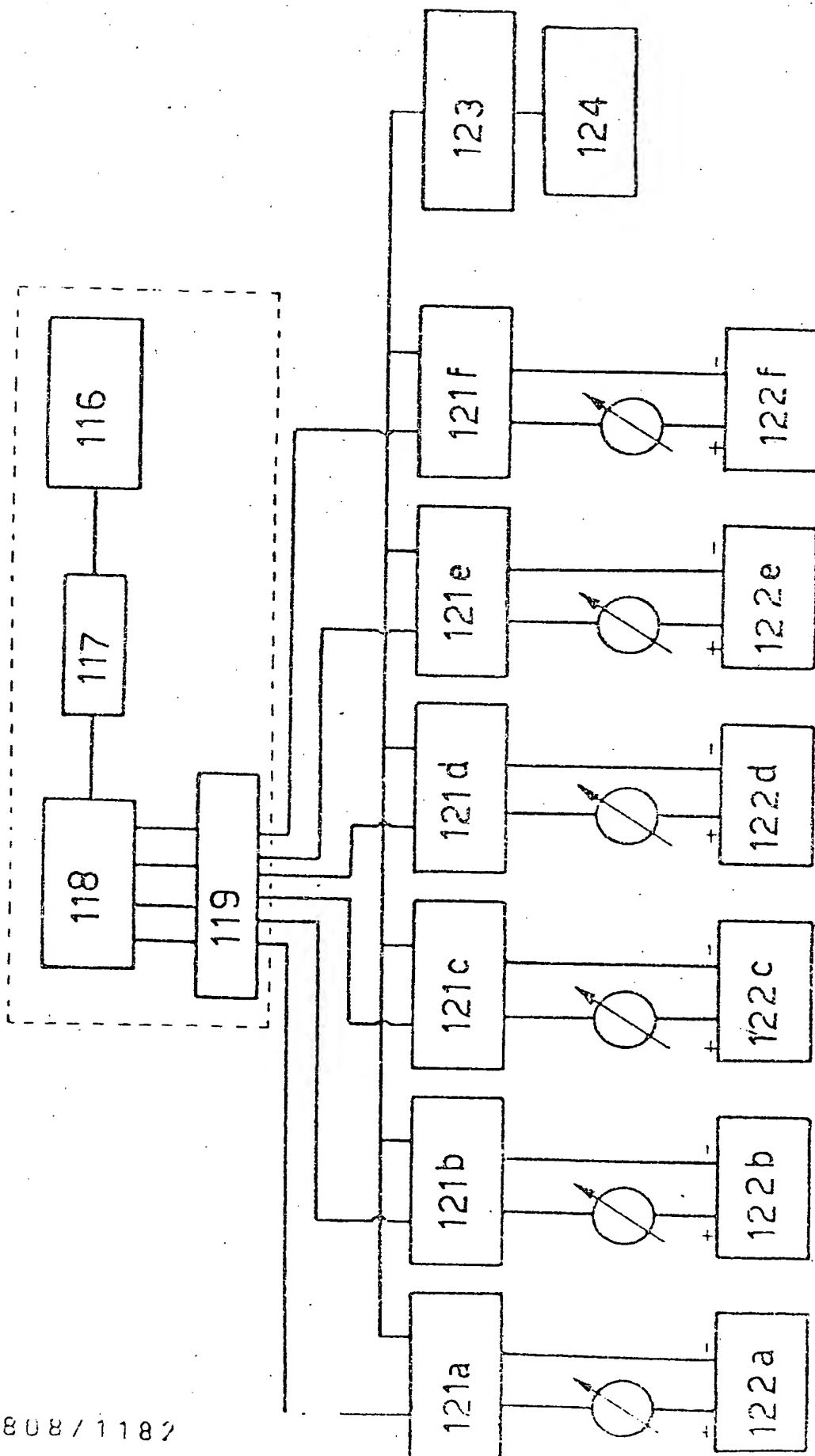
FIG. 3



303808/1182

FIG 4

FIG. 5



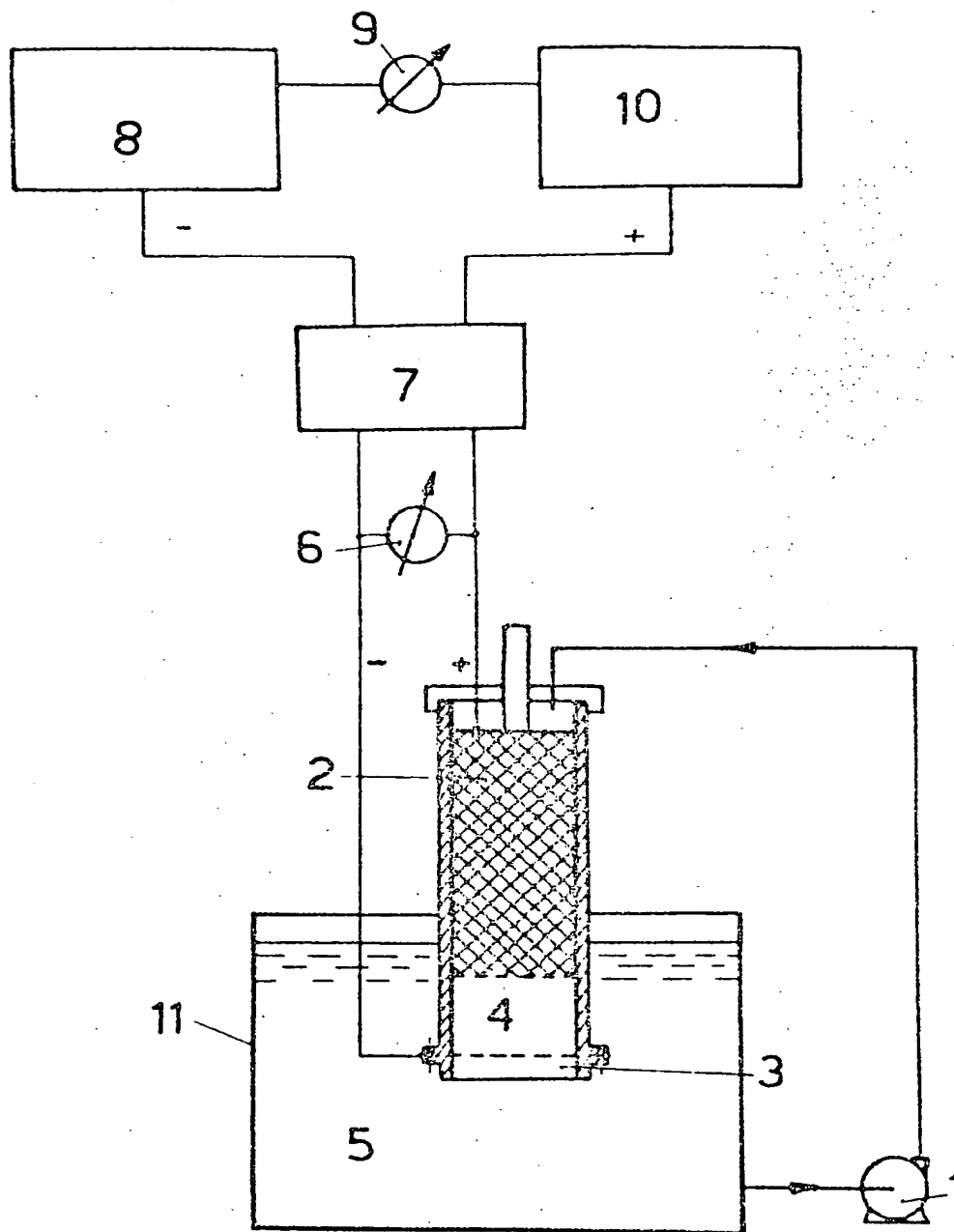


FIG. 1